

特 許 公 報

特許出願公告
昭38-811716 B 93
(16 O 93)
(30 F 371)
(30 F 91)
(30 F 922)
(16 B 3)

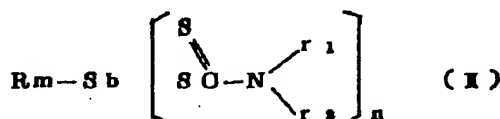
公告 昭 38.6.5 出願 昭 34.7.23 特願 昭 34-23555
 発 明 者 長 沢 正 雄 清水市入江2565
 同 前 田 泰 三 清水市洪川100
 出 願 人 イハラ農薬株式会社 同 所

(全3頁)

ジチオカルバミルスチビン系化合物の製造法

発明の詳細なる説明


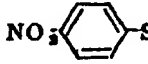
本発明は一般式 (I) $Rm-Sb-Xn$ (式中Xはハロゲン、Rはアルキル、アルキル置換-ジチオカルバミル、アリル、アリルオキシの基である。但し、アリル核の4位にクロール、ニトロ基の置換基を有してもよい。又エチレンジスルファイド基と環状構造を取つてもよい。m、nは1、2の整数であり $m+n=3$ である) で表わされるハロゲン化スチビン誘導体とジチオカルバミン酸金属塩とを反応させて一般式 (II)



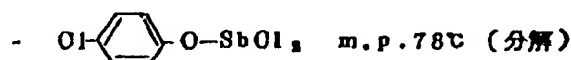
(式中 r_1, r_2 は水素又はアルキル基、但し r_1, r_2 がともに水素である場合を除く。Rは前述の(I)に同一、mは1、2なる整数で $m+n=3$ である) で表わされるジチオカルバミルスチビン系誘導体の製造法に関するものである。

標記化合物は殺虫、殺菌作用その他興味ある生物効果を示すものである。

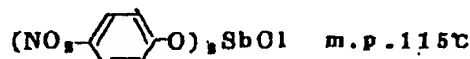
本発明に用いられる一般式 (I) のハロゲン化スチビン誘導体を例示すると

- 1 メチルジクロルスチビン OH_3SbCl_2
b.p. 115~120°C/60mm
- 2 ジメチルクロルスチビン $(OH_3)_2SbCl$
b.p. 155~160°C/750mm
- 3 ジエチルヨードスチビン $(O_2H_5)_2SbI$
m.p. 81°C
- 4 フェニールジクロルスチビン -SbCl₂
m.p. 62°C
- 5 4-ニトロフェニルジクロルスチビン -SbCl₂
m.p. 73°C
- 6 ビス-(4-クロロフェノキシ)クロルスチビン
 $(O_2H_4-4-Cl-C_6H_4)_2Sb-Cl$ m.p. 82°C (分解)

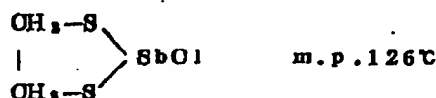
7 4-クロロフェノキシジクロルスチビン



8 ビス-(4-ニトロフェノキシ)クロルスチビン



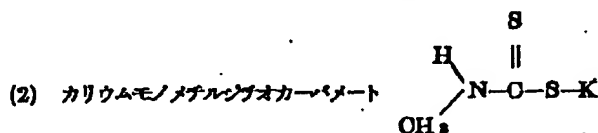
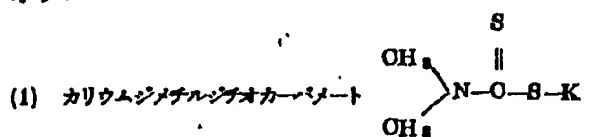
9 クロルスチビンエチレンジスルファイド



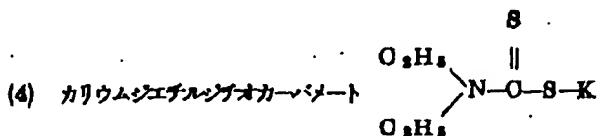
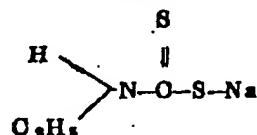
10 ビス(メチルジチオカルバミル)クロルスチビン



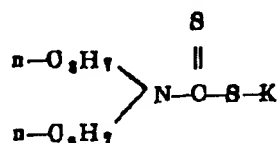
又、ジチオカルバミン酸金属塩として既知の化合物を例示すれば



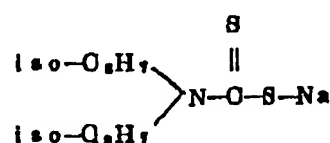
(3) ソジウムモノエチルジチオカーバメート



(5) カリウム-ジ-n-プロピルジチオカルバメート



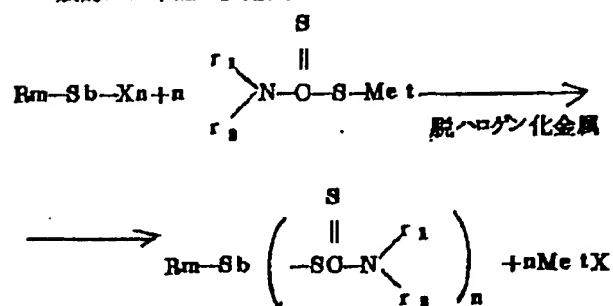
(6) ソジウム-ジイソ-プロピルジチオカルバメート



上記の原料を用いてジチオカルバミルスチビン系化合物を合成するには溶媒としてベンゼン、エーテル、アルコール、クロロホルムを用い、反応温度0~100℃の間で反応させる。

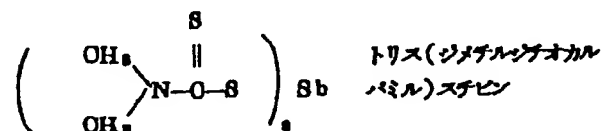
反応の難易は溶剤の種類、反応温度、方法等によつて影響されるものであり適当なる組合せが必要であることはいうまでもない。

一般的には下記の反応式により合成されるものである。



次に本発明中の化合物の実際の合成例若干を示すが、これは何れも本発明の説明に資するために挙げられたものであり、その内容を制限限定するものではない。

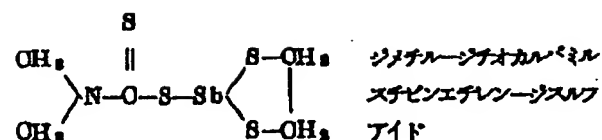
実施例 1



ビス(ジメチルジチオカルバミル)クロルスチビン 16.3 g をアセトン 50 cc に懸濁させた液にソジウムジメチルジチオカルバイト 6.4 g をアセトン 50 cc に懸濁した液を攪拌しながら滴下していく。滴下後10時間還流しながら攪拌する。

析出物を濾取し、よく水洗して食塩を除き乾燥して標記化合物 17.2 g を得る。本品は淡黄色プリズム状の結晶で、融点 22.4~6℃ で分解し二硫化炭素に可溶で、水には不溶である。

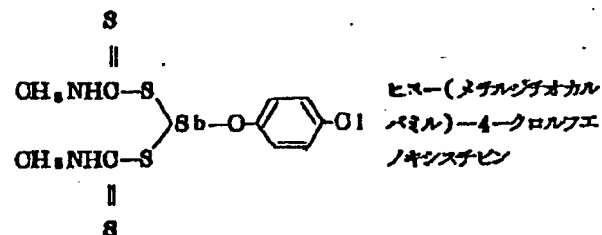
実施例 2



クロルスチビンエチレンジスルファイド 8.3 g をベンゼン 200 cc に加え、加温溶解せしめ攪拌しながらソジウムジメチルジチオカルバメート 4.8 g のベンゼン 50 cc の懸濁液を滴下する。

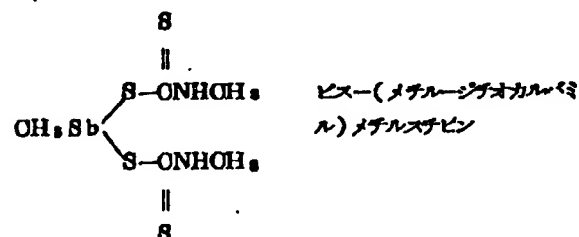
滴下後ベンゼンを還流しながら攪拌を6時間行い、熱時生成した食塩を濾別し、ベンゼン濃縮、析出する結晶を取りベンゼンより再結して標記化合物 9.2 g を得る。本品は淡黄色プリズム状の結晶で融点 15.1~15.4℃ (分解)を示し、ベンゼン、クロロホルムに難溶又は可溶、他の溶媒及び水には難溶である。

実施例 3



4-クロルフェノキシジクロルスチビン 16 g をベンゼン 100 cc に懸濁せる液にソジウムメチルジチオカルバメート 12.9 g をベンゼンに懸濁せる液を滴下する。滴下後10時間還流しながら攪拌する。析出物を濾取し水洗乾燥して目的物 18.4 g を得る。本品は濃褐色の無定形粉末で融点 20.5℃ で分解する。アセトン、エタノールに極めて難溶、ベンゼン、水には不溶である。

実施例 4

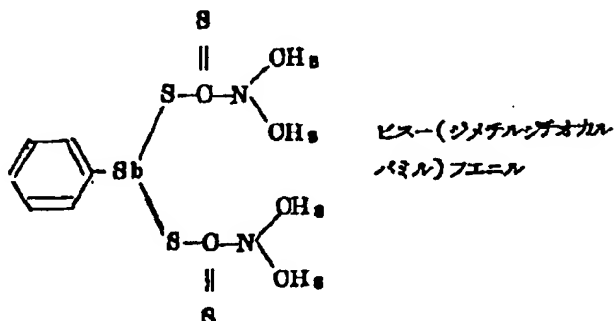


メチルジクロルスチビン 10.4 g をアセトン 100 cc に溶解し氷冷する。ソジウムメチルジチオカルバメート 12.7 g をアセトン 100 cc に懸濁せる溶液を0℃以下で滴下を行い、滴下後10時間攪拌を続ける。析出せる

結晶を濾取水洗後乾燥して目的物 1.2.3 g を得る。

融点 82~83℃ 微黄色結晶である。

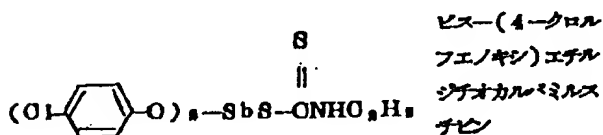
実施例 5



フェニルジクロルスチビン 1.3.9 g をアセトンに加熱溶解攪拌しながらソジウムジメチルジチオカーバメート 1.4.3 g のアセトン懸濁液を滴下していく。滴下後還流させながら 6 時間攪拌を続ける。

反応終了後析出せる結晶を濾取、水洗乾燥して目的物 1.9.8 g を得る。融点 160~162℃ 橙色の結晶である。

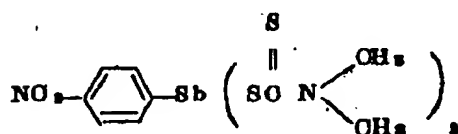
実施例 6



ビス-(4-クロロフェノキシ)クロルスチビン 2.1.1 g をベンゼン 10.0℃ に懸濁せる液にソジウムエチルジチオカルバメート 7.2 g をベンゼンに懸濁せる液を滴下する。滴下後 10 時間還流しながら攪拌をする。析出物を濾取し水洗乾燥して目的物 2.0 g を得る。

融点 183~184℃ 淡黄色の結晶で一般有機溶剤に難溶又は不溶である。

実施例 7



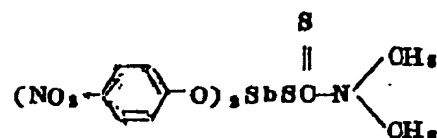
ビス-(ジメチルジチオカルバミル)-4-ニトロフェニルスチビン

4-ニトロフェニルジクロルスチビン 3.1.4 g をクロ

ロホルム 30.0℃ に溶解した溶液にソジウムジメチルジチオカーバメート 2.8.6 g を徐々に加えて反応させる。加入後加熱還流させながら 3 時間攪拌を続ける。反応終了後剛正したソジウムクロライドを濾別し、濾液を濃縮して目的物 4.1 g を得る。

アセトンから再結すると融点 183~185℃ 橙色の結晶を得る。

実施例 8



ビス-(4-ニトロフェノキシ)-クロルスチビン

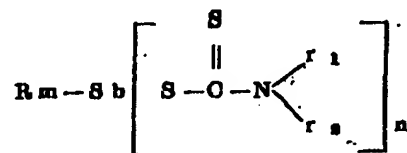
ビス-(4-ニトロフェノキシ)-クロルスチビン 2.1.6 g をエチルエーテル 30.0℃ に溶解した溶液にソジウムジメチルジチオカーバメート 7.2 g を加入して加熱攪拌を 4 時間続ける。反応終了後、剛正したソジウムクロライドを濾別し、濾液を濃縮して析出する結晶を水洗後乾燥すると目的物 1.8 g を得る。

融点 294~6℃、白色光沢ある結晶で一般有機溶剤に可溶である。

特許請求の範囲

一般式 R_m-Sb-X_n (式中 X はハロゲン、R はアルキル、アルキル置換ジチオカルバミル、アリル、アリルオキシの基である。但し、アリル核の 4 位にクロール、ニトロ基の置換基を有してもかまわない。又、エチレンジスルファイド基と環状構造を取つてもよい。m, n は 1, 2 の整数であり、m+n=3 である) で表されるハロゲン化スチビン誘導体とジチオカルバミン酸金属塩とを反応させて

一般式



(式中、 R_1, R_2 は水素又はアルキル基、但し R_1, R_2 がともに水素であることを除く。R は前述の意味を有する。m, n は 1, 2 なる整数で m+n=3 である) で表される新規ジチオカルバミルスチビン誘導体の製造法。